

01.10.2004

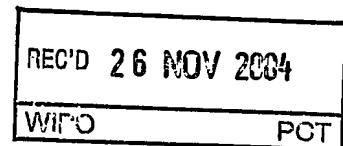
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月30日

出願番号
Application Number: 特願2003-339188
[ST. 10/C]: [JP2003-339188]



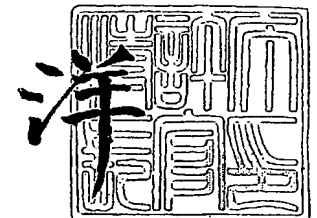
出願人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-185
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 71/02
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 小田川 義幸
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 今田 亮
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 江守 宣佳
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
 【代表者】 古河 直純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033684
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

100 g 当たりのカルボキシル基含有量が $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム (A) と、100 g 当たりのカルボキシル基含有量が $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) との、重量比 40 : 60 ~ 90 : 10 の混合物に、

前記ニトリル共重合ゴム (A) 及び前記アクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシル基に架橋し得る架橋剤 (C) を配合して成り、

前記架橋剤 (C) の配合量が、該架橋剤中の、カルボキシル基と反応し得る官能基の当量換算で、前記ニトリル共重合ゴム (A) 及び前記アクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシル基の合計含有量に対して 0.3 ~ 3 倍当量である架橋性ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ニトリル共重合ゴム (A) のカルボキシル基含有量に対する前記アクリル系重合体 (B) のカルボキシル基含有量の比率が 0.2 ~ 1 倍当量であることを特徴とする請求項 1 記載の架橋性ゴム組成物。

【請求項 3】

前記ニトリル共重合ゴム (A) 及びアクリル系重合体 (B) が、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単位を有するものである請求項 1 又は 2 記載の架橋性ゴム組成物。

【請求項 4】

架橋剤 (C) が多価アミン化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物を架橋して成る架橋物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋性ゴム組成物及び架橋物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニトリル共重合ゴム、アクリル系重合体及び架橋剤を含有する架橋性ゴム組成物及びその架橋物に関し、詳しくは、耐油性及び耐候性に優れ、自動車等のゴム部品として好適に使用できる架橋ゴムを与える架橋性ゴム組成物及びその架橋物に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) などのニトリル共重合ゴムは、耐油性に優れるゴムとして知られている。ところが、ニトリル基の不飽和結合の影響で特に耐オゾン性などの耐候性が不十分であったため、これを改良するものとして、NBR に塩化ビニル樹脂をブレンドして耐オゾン性を改良した、いわゆるポリブレンドが使用されてきた。しかし、ポリブレンドは耐油性及び耐候性に優れるものの、廃棄する際にハロゲンによる環境汚染の問題があった。

この問題を解決すべく、NBR とアクリレート系重合体とをブレンドすることが試みられているが、耐油性、耐候性及び機械的特性にバランスして優れるものは得られていない。

【0003】

そこで、NBR とアクリレート系重合体とを単にブレンドするだけでなく、アクリレート系重合体に不飽和結合を導入し、NBR とアクリレート系重合体とを共架橋させることにより、耐油性や耐候性に加えて引張強度、低圧縮永久歪みなどの機械的特性も改良した架橋ゴムが提案された (特許文献 1 参照)。しかしながらこの架橋ゴムは、本発明者らが検討したところによると、動的耐オゾン性のような高度な耐候性や、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性においては十分に満足できるものではなかった。

【0004】

【特許文献 1】 特開 2003-26861 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加え、動的耐オゾン性などの高度な耐候性、及び、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性に優れる架橋物を与える架橋性ゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定量のカルボキシル基を含有するニトリル共重合ゴムと、特定量のカルボキシル基を含有するアクリル系重合体とを特定量比でブレンドし、これら双方のカルボキシル基を特定量の架橋剤で共架橋させて成る架橋ゴムが、機械的強度及び耐油性に加え、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

かくして本発明によれば、以下の 1～5 が提供される。

1. 100 g 当たりのカルボキシル基含有量が $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム (A) と、100 g 当たりのカルボキシル基含有量が $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量であるカルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) との、重量比 40:60～90:10 の混合物に、

前記ニトリル共重合ゴム (A) 及び前記アクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシル基に架橋し得る架橋剤 (C) を配合して成り、

前記架橋剤 (C) の配合量が、該架橋剤中の、カルボキシル基と反応し得る官能基の当量換算で、前記ニトリル共重合ゴム (A) 及び前記アクリル系重合体 (B) の双方のカル

ボキシル基の合計含有量に対して 0.3～3 倍当量である架橋性ゴム組成物。

2. 前記ニトリル共重合ゴム (A) のカルボキシル基含有量に対する前記アクリル系重合体 (B) のカルボキシル基含有量の比率が 0.2～1 倍当量であることを特徴とする上記 1 記載の架橋性ゴム組成物。

3. 前記ニトリル共重合ゴム (A) 及びアクリル系重合体 (B) が、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステル単位を有するものである上記 1 又は 2 記載の架橋性ゴム組成物。

4. 架橋剤 (C) が多価アミン化合物である上記 1～3 のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物。

5. 上記 1～4 のいずれかに記載の架橋性ゴム組成物を架橋して成る架橋物。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加え、動的耐オゾン性などの高度な耐候性、及び、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性に優れる架橋物を与える架橋性ゴム組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の架橋性ゴム組成物は、100 g 当たりのカルボキシル基含有量が 2×10^{-3} ～ 1×10^{-1} 当量であるカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム (A) と、100 g 当たりのカルボキシル基含有量が 4×10^{-4} ～ 1×10^{-1} 当量であるカルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) との、重量比 40:60～90:10 の混合物に、前記ニトリル共重合ゴム (A) 及び前記アクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシル基に架橋し得る架橋剤 (C) を配合して成り、前記架橋剤 (C) の配合量が、該架橋剤中のカルボキシル基と反応し得る官能基の当量換算で、前記ニトリル共重合ゴム (A) 及び前記アクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシル基の合計含有量に対して 0.3～3 倍当量であることを特徴とする。

【0010】

本発明で使用するカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム (A) (以下、「ニトリル共重合ゴム (A)」と記すことがある。) は、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル、共役ジエン、カルボキシル基含有単量体及び必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体を共重合して得られる重合体である。

ニトリル共重合ゴム (A) 中の α , β -エチレン性不飽和ニトリル単位の割合は、好ましくは 10～70 重量%、より好ましくは 15～60 重量%、特に好ましくは 20～45 重量%である。カルボキシル基含有単量体単位の割合は、カルボキシル基含有単量体単位の導入による、ニトリル共重合ゴム (A) 中のカルボキシル基の量が該ゴム 100 g 当たり 2×10^{-3} ～ 1×10^{-1} 当量、好ましくは 4×10^{-3} ～ 5×10^{-2} 当量、より好ましくは 6×10^{-3} ～ 3×10^{-2} 当量となる範囲である。必要によりこれら単量体と共重合される他の単量体単位の割合は、0～30 重量%の範囲である。

α , β -エチレン性不飽和ニトリル単位の含有量が少なすぎると架橋物の耐油性が劣るおそれがあり、逆に多すぎると耐寒性が低下する可能性がある。また、カルボキシル基含有量が少なすぎると十分に架橋させることが困難になって架橋物の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に多すぎるとスコーチが速くなり、また、伸びが低下する可能性がある。上記各群の単量体は 1 種使用しても、2 種以上併用してもよい。

【0011】

α , β -エチレン性不飽和ニトリルとしては、ニトリル基を有する炭素数 3～18 の α , β -エチレン性不飽和化合物を使用することができる。かかる化合物の例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどが挙げられ、なかでもアクリロニトリルが好ましい。

【0012】

共役ジエンとしては、炭素数 4～12 の脂肪族共役ジエン化合物を使用することができ

る。かかる化合物の例としては、1, 3-ブタジエン、ハロゲン置換1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられ、なかでも1, 3-ブタジエンが好ましい。

【0013】

カルボキシル基含有単量体は、上記 α , β -エチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエンと共重合可能であれば限定はないが、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸、及び、 α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルが好ましく例示される。

α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、カルボキシル基を1つ有する炭素数3~12の α , β -エチレン性不飽和化合物が挙げられ、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが例示される。

α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、カルボキシル基を2つ有する炭素数4~12の α , β -エチレン性不飽和化合物が挙げられ、フマル酸、マレイン酸などのブテンジオン酸；イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などが例示される。また、これら α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物も挙げられる。

【0014】

α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルとしては、炭素数3~11の α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1~8のアルカノールとのモノエステルが挙げられ、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ*n*-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ*n*-ブチルなどのブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル；フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘキセニルなどの脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノ*n*-ブチルなどのイタコン酸モノエステル；シトラコン酸モノ-2-ヒドロキシエチルなどのシトラコン酸モノエステル；等が例示される。なかでも α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルが好ましく、ブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル及び脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルがより好ましく、フマル酸モノ*n*-ブチル、マレイン酸モノ*n*-ブチル、フマル酸モノシクロヘキシル及びマレイン酸モノシクロヘキシルが特に好ましい。

カルボキシル基含有単量体には、これらの単量体のカルボキシル基がカルボン酸塩を形成する単量体も含まれる。

【0015】

前記必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体としては、非共役ジエン、 α -オレフィン、芳香族ビニル、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル、フルオロオレフィン、共重合性老化防止剤などが挙げられる。

非共役ジエンとしては、炭素数5~12の非共役ジエンが挙げられ、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどが例示される。

α -オレフィンは、末端の炭素とそれに隣接する炭素との間に二重結合を有する炭素数2~12の鎖状モノオレフィンが挙げられ、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが例示される。

【0016】

芳香族ビニルは、スチレン及び炭素数8~18のスチレン誘導体が挙げられ、該誘導体の例としては α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジエチルスチレン、4-ブトキシスチレン、N, N-ジメチルアミノスチレンなどが例示される。

α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルは、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸と炭素数1~12の脂肪族アルカノールとのエステルが挙げられ、置換基を有することがある。かかる化合物の例としては、(メタ)アクリル酸メチル〔アクリル酸メ

チル又は／及びメタクリル酸メチルの意。以下、(メタ)アクリル酸ブチルなど同様。)、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピルなどがある。

フルオロオレフィン、炭素数2~12の不飽和フッ化化合物が挙げられ、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、ペンタフルオロ安息香酸ビニルなどが例示される。

【0017】

共重合性老化防止剤としては、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-フェニル-4-(3-ビニルベンジルオキシ)アニリン、N-フェニル-4-(4-ビニルベンジルオキシ)アニリンなどが例示される。

【0018】

これらの α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル、共役ジエン、カルボキシル基含有単量体及び必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体を共重合してカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)を得るには、公知の乳化重合法や溶液重合法によれば良い。

カルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム(A)の η_{sp}/c (100℃)は、好ましくは10~150、より好ましくは20~120、特に好ましくは30~100である。 η_{sp}/c が小さすぎると架橋物の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に大きすぎると成形加工性が劣る可能性がある。

【0019】

本発明で使用するカルボキシル基含有アクリル系重合体(B)(以下、「アクリル系重合体(B)」と記すことがある。)は、(メタ)アクリル酸エステル、カルボキシル基含有単量体及び必要に応じて加えられる共重合可能なその他単量体を共重合して得られる重合体である。該共重合体中のこれらの単量体単位の構成比率は、本発明の架橋性ゴム組成物が前記の本発明の効果を奏する範囲であれば特に限定されない。アクリル系重合体(B)の η_{sp}/c (100℃)は、好ましくは10~150、より好ましくは20~80、特に好ましくは30~70である。 η_{sp}/c が小さすぎると成形加工性や架橋物の機械的強度が劣るおそれがあり、大きすぎると成形加工性が劣る可能性がある。

【0020】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルなどが挙げられる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数1~8のアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも(メタ)アクリル酸エチルおよび(メタ)アクリル酸n-ブチルが好ましい。

【0021】

(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、炭素数2~8のアルコキシアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも(メタ)アクリル酸2-エトキシエチルおよび(メタ)アクリル酸2-メトキシエチルが、特に、アクリル酸2-エトキシエチルおよびアクリル酸2-メトキシエチルが好ましい。

【0022】

カルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) の構成単量体の中のカルボキシル基含有単量体としては、上記のニトリル共重合ゴム (A) の構成単量体の中のカルボキシル基含有単量体と同様の単量体を使用することができる。なかでも α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルが好ましく、プテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル及び脂環構造を有するプテンジオン酸モノエステルがより好ましく、フマル酸モノ n -ブチル、マレイン酸モノ n -ブチル、フマル酸モノシクロヘキシル及びマレイン酸モノシクロヘキシルが特に好ましい。

カルボキシル基含有単量体単位の導入による、アクリル系重合体 (B) 中のカルボキシル基の量は、該共重合体 100 g 当たり $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ 当量である。

【0023】

また、ニトリル共重合ゴム (A) のカルボキシル基含有量に対するアクリル系重合体 (B) のカルボキシル基含有量の比率は、好ましくは 0.2 ~ 1 倍当量、より好ましくは 0.3 ~ 1 倍当量、特に好ましくは 0.5 ~ 1 倍当量である。この比率が小さすぎても大きすぎても、前記カルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム (A) とカルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) との共架橋が十分行われず、架橋物の機械的強度が不足するおそれがある。

【0024】

カルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) を形成する単量体の中の必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体としては、上記のカルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム (A) の構成単量体の中の必要に応じて加えられる共重合可能なその他の単量体として例示した単量体群から、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルの内の (メタ) アクリル酸エステルを除き、 α , β -エチレン性不飽和ニトリルを加えた単量体群が挙げられる。 α , β -エチレン性不飽和ニトリルは、上記のニトリル共重合ゴム (A) の構成単量体として挙げた単量体と同様である。

【0025】

これらの (メタ) アクリル酸エステル、カルボキシル基含有単量体及び必要に応じて加えられる共重合可能なその他単量体を共重合してカルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) を得るには、公知の乳化重合法によれば良い。

【0026】

本発明の架橋性ゴム組成物においては、カルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム (A) とカルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) とを、重量比で 40 : 60 ~ 90 : 10、好ましくは 50 : 50 ~ 80 : 20、より好ましくは 55 : 45 ~ 75 : 25 の割合で混合して使用する。カルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) の混合割合が少なすぎると架橋物の耐候性が低下するおそれがあり、逆に多すぎると耐油性及び機械的強度に劣る可能性がある。

【0027】

本発明の架橋性ゴム組成物が含有する架橋剤は、カルボキシル基含有ニトリル共重合ゴム (A) 及びカルボキシル基含有アクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシル基に架橋し得る化合物であれば限定されない。かかる架橋剤としては、多価アミン化合物、多価ヒドラジド化合物、多価エポキシ化合物、多価イソシアナート化合物、アジリジン化合物、塩基性金属酸化物、有機金属ハロゲン化合物などが挙げられる。また、これら架橋剤と、過酸化物などの、NBR の架橋剤として一般的に用いられる架橋剤とを併用してもよい。

【0028】

多価アミン化合物としては、炭素数 4 ~ 30 の多価アミン化合物が好ましい。かかる多価アミン化合物の例としては、脂肪族多価アミン化合物、芳香族多価アミン化合物などが挙げられ、グアニジン化合物のように非共役の窒素-炭素二重結合を有するものは含まれない。脂肪族多価アミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジア

ミンカーバメート、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサンジアミンなどが挙げられる。芳香族多価アミン化合物としては、4, 4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

【0029】

多価ヒドラジド化合物はヒドラジド基を少なくとも2個有する化合物であり、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタル酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、プラッシル酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、アセトンジカルボン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、トリメリット酸ジヒドラジド、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸ジヒドラジド、アコニット酸ジヒドラジド、ピロメリット酸ジヒドラジドなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

【0030】

多価エポキシ化合物としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、クレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物などのグリシジルエーテル型エポキシ化合物；脂環式エポキシ化合物、グリシジレステル型エポキシ化合物、グリシジリアミン型エポキシ化合物、イソシアヌレート型エポキシ化合物などの多価エポキシ化合物；などの分子内に2以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

【0031】

多価イソシアナート化合物としては、炭素数6~24の、ジイソシアナート類及びトリイソシアナート類が好ましい。

ジイソシアナート類の具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアナート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナートなどが挙げられる。また、トリイソシアナート類の具体例としては、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアナート、ビシクロヘプタントリイソシアナートなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

【0032】

アジリジン化合物としては、トリス-2, 4, 6-(1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィノキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)アジリジニル]トリホスファトリアジンなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

塩基性金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどが挙げられ、これらを1種、又は2種以上併せて使用することができる。

有機金属ハロゲン化物としては、ジシクロペンタジエニル金属ジハロゲン化物が例示される。金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどがある。

【0033】

ニトリル共重合ゴム (A) 及びアクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシル基に架橋し得るこれらの架橋剤のなかでも、多価アミン化合物が好ましく、特にヘキサメチレンジアミンカルバメート及び 2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパンが好ましい。

本発明の架橋性ゴム組成物の架橋剤 (C) の配合量は、該架橋剤中の、カルボキシル基と反応し得る官能基の当量換算で、ニトリル共重合ゴム (A) 及びアクリル系重合体の双方のカルボキシル基の合計含有量に対して 0.3~3 倍当量、好ましくは 0.5~2.5 倍当量、より好ましくは 0.6~1.5 倍当量である。架橋剤 (C) の配合量が少なすぎると架橋が十分でなく、機械的強度の低下や圧縮永久ひずみの増大が起きるおそれがあり、逆に多すぎると伸びや機械的強度が落ちる可能性がある。

【0034】

本発明の架橋性ゴム組成物には、その他必要に応じて架橋促進剤、老化防止剤、架橋助剤、充填剤、補強剤、可塑剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤を含有してもよい。

【0035】

架橋促進剤に限定はないが、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、第四級オニウム塩、多価第三級アミン化合物、第三級ホスフィン化合物、弱酸のアルカリ金属塩などが好ましい。

グアニジン化合物としては、1, 3-ジフェニルグアニジン、1, 3-ジ-*o*-トリルグアニジンなどが挙げられる。イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。第四級オニウム塩としては、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムプロマイド、オクタデシルトリ-*n*-ブチルアンモニウムプロマイドなどが挙げられる。多価第三級アミン化合物としては、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7などが挙げられる。第三級ホスフィン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィンなどが挙げられる。弱酸のアルカリ金属塩としては、リン酸、炭酸などの無機弱酸のナトリウムもしくはカリウム塩やステアリン酸、ラウリン酸などの有機弱酸のナトリウムもしくはカリウム塩が挙げられる。

【0036】

老化防止剤としては、フェノール系、アミン系、リン酸系などの老化防止剤を使用することができる。フェノール系の代表例としては、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などが、アミン系の代表例としては、4, 4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0037】

充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレイ等を使用することができる。これらにはシラン系カップリング剤などを配合することができる。

【0038】

本発明の架橋性ゴム組成物の調製方法は特に限定されず、一般的なゴム組成物の調製方法で調製すればよく、例えば、密閉式混合機やオープンロールを用いて混練すれば良い。架橋剤、架橋促進剤、架橋助剤などを配合する場合、配合後は架橋開始温度以下になるように温度調整をして混合することが好ましい。本発明の架橋性ゴム組成物を架橋する方法は特に限定されない。架橋時の温度を、好ましくは 100~200℃、より好ましくは 130~190℃として架橋物(一次架橋物)を得ることができる。得られた架橋物を、必要によりさらにオープン、熱風、蒸気などにより上記温度に 1~5 時間付して二次架橋させる。

【0039】

こうして得られる本発明の架橋物は、引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加え、動的耐オゾン性などの高度な耐候性、及び、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性に優れる。本発明の架橋物は、これらの特性を活かして、例えば自動車等の輸送

機械、一般機器、電気機器等の幅広い分野において、Ｏーリング、ガスケット、オイルシール、ペアリングシール等のシール材；オイルチューブ、燃料ホースなどのホース類；伝達ベルト、エンドレスベルトなどの工業用ベルト類；緩衝材、防振材；電線被覆材；シート類；等として有用である。

【実施例】

【0040】

以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。以下において「部」及び「％」は特に断りのない限り重量基準である。また、各特性の試験、評価は、下記のようにして行った。

【0041】

(1) 引張強度

ゴム架橋物の常態物性のうち、引張強度、伸び及び100％引張応力は、シート状架橋物を作製した後、ダンベル状3号型の試験片に打ち抜き、これを用いてJIS K6251に準じて、引張り速度500mm/分にて測定した。

【0042】

(2) 圧縮永久歪み

架橋ゴム試料の圧縮永久歪みを、JIS K6262に準じて測定した。試験条件は、圧縮率25％、100℃、22時間とした。

(3) 耐油性

JIS K6258に従い、100℃に調整された試験油（IRM903）に、試験用架橋シートを浸漬し、70時間経過した後の体積膨潤度 ΔV （単位：％）を求めた。 ΔV が小さいほど、耐油性に優れる。

【0043】

(4) 動的耐オゾン性

JIS K6259の4.4項に記載の試験片を40℃、オゾン濃度50pphmの環境下で20％伸長して保持し、保持開始後24時間、72時間でクラック発生の有無で評価した。

【0044】

(5) 耐屈曲疲労性

耐屈曲疲労性は、JIS K6260の5.3項に記載の試験片を用いて、5.4項に従って屈曲を繰り返し、試験片が破断に至るまでの屈曲回数で評価した。

【0045】

(参考例1) ニトリル共重合ゴムaの製造例

温度計、攪拌装置を備えた反応器に、イオン交換水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.25部、アクリロニトリル36部、フマル酸モノn-ブチル3部及び分子量調整剤のt-ドデシルメルカプタン0.5部をこの順に仕込み、減圧による脱気及び窒素置換を計3回繰り返して酸素を十分除去した後、ブタジエン61部を仕込んだ。反応器を5℃に保ち、クメンハイドロパーオキシド（重合開始剤）0.1部及び硫酸第一鉄0.01部を仕込み、攪拌しながら16時間乳化重合を行った。

重合転化率85％の時点で重合停止剤の10％ヒドロキノン水溶液0.1部を添加して重合反応を停止した後、ロータリーエバポレータを用いて水温60℃にて残留単量体を除去し、アクリロニトリル-ブタジエン-フマル酸モノn-ブチル共重合体のエマルジョン（固形分濃度約30重量％）を得た。得られたエマルジョンを塩化カルシウム水溶液に注いで重合体クラムの水分散液を得、この水分散液を金網でろ過し、さらに水と混合してろ過する洗浄操作を計2回行った後、乾燥し、ニトリル共重合ゴムaを得た。

ニトリル共重合ゴムaの組成は、アクリロニトリル単位35％、ブタジエン単位62.4％及びフマル酸モノn-ブチル単位2.6％であり、該ゴム100g当たりのカルボキシル基含有量は0.015当量、ムーニー粘度 ML_{1+4} （100℃）は60であった。

【0046】

(参考例2～4) ニトリル共重合ゴムb～dの製造例

参考例 1 において、表 1 に示す成分及び重量部数を用いて重合した他は参考例 1 と同様に行ってそれぞれニトリル共重合ゴム b～d を得た。

ニトリル共重合ゴム b～d の組成、ゴム 100 g 当たりのカルボキシル基含有量及びムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃) を表 1 に記す。

【0047】

【表 1】

表 1

		参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
仕込み単量体	アクリロニトリル (部)	36	36	36	36
	ブタジエン (部)	61	63	63.8	44
	フマル酸モノ n-ブチル (部)	3	1	0.2	20
生成重合体	ニトリル共重合ゴム	a	b	c	d
	アクリロニトリル単位 (%)	35	35.2	35.3	35.4
	ブタジエン単位 (%)	62.4	63.8	64.5	44.8
	フマル酸 n-ブチル単位 (%)	2.6	1	0.18	19.8
	カルボキシル基含有量(当量 /100g)	0.015	0.006	0.001	0.11
	ムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃)	60	62	64	48

【0048】

(参考例 5) アクリル系重合体 p の製造例

温度計、攪拌装置を備えた反応器に、イオン交換水 150 部、オクチル硫酸ナトリウム 2 部、過硫酸アンモニウム (重合開始剤) 0.3 部、アクリル酸エチル 93 部、アクリロニトリル 5 部、フマル酸モノ n-ブチル 2 部及び t-ドデシルメルカプタン (分子量調整剤) 0.01 部入れ、攪拌しながら、温度 80℃ にて 12 時間乳化重合を行った後、反応を停止してエマルションを得た。エマルションの固形分濃度は 39% で重合転化率は 98% であった。このエマルションを塩化カルシウム水溶液と混合して凝固し、アクリル系重合体の水分散液を得た。この水分散液を金網でろ過し、さらに水と混合してろ過する洗浄操作を計 2 回行った後、乾燥してアクリル系重合体 p のゴムを得た。

アクリル系重合体 p の組成は、アクリル酸エチル単位 93.2%、アクリロニトリル単位 5% 及びフマル酸モノ n-ブチル単位 1.8% であった。該重合体 100 g 当たりのカルボキシル基含有量は 0.01 当量、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃) は 50 であった。

【0049】

(参考例 6～10) アクリル系重合体 q～u の製造例

参考例 5 において、表 2 に示す成分及び重量部数を用いて重合した他は参考例 5 と同様に行ってそれぞれアクリル系重合体 q～u を得た。

アクリル系重合体 q～u の組成、各重合体 100 g 当たりのカルボキシル基含有量及びムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃) を表 2 に記す。

【0050】

【表 2】

表 2

	参考例 5	参考例 6	参考例 7	参考例 8	参考例 9	参考例 10
仕込単位	93	94	94.5	94.7	93	87
アクリル酸エチル (部)	2	1	0.5	0.3	—	—
アクリル酸モノプロピル (部)	—	—	—	—	2	—
アクリル酸シクロヘキシル (部)	—	—	—	—	—	3
エチルデシルホルホン (部)	5	5	5	5	5	10
アクリロニトリル (部)	p	q	r	s	t	u
生成重合体	93.2	94.1	94.6	94.9	93	87
アクリル酸エチル単位 (%)	1.8	0.9	0.36	0.13	—	—
アクリル酸モノプロピル単位 (%)	—	—	—	—	2	—
アクリル酸シクロヘキシル単位 (%)	—	—	—	—	—	3
エチルデシルホルホン単位 (%)	5	5	5	5	5	10
カルボキシル基含有量(当量/100g)	0.01	0.005	0.002	0.0007	0.01	0
ムーニー粘度 ML ₄₊₁ (100°C)	35	43	38	45	43	45

【0051】

(実施例 1)

ニトリル共重合ゴム a を 60 部、アクリル系重合体 p を 40 部及びカーボンブラック（シースト 116、東海カーボン社製）50 部、ステアリン酸（旭電化社製、滑剤兼架橋助剤）、ジブチルジグリコールアジペート（旭電化社製、可塑剤）5 部、4, 4'-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（ノクラック CD、大内新興化学工業社製、老化防止剤）1 部をバンバリーミキサに入れて 50°C で混練し、その後、ヘキサメチレンジアミンカルバメート（Dia k#1、デュポンダウエラストマー社製、架橋剤）1.04 部及びジ-オ-トリルグアニジン（ノクセラー DT、大内新興化学工業社製、架橋促

進剤) 4部を加えてオープンロールにて50℃で混練して架橋性ゴム組成物を調製した。該組成物をプレス機で160℃、10MPaにて30分間プレス成形して長さ15cm、幅15cm、厚み2mmの一次架橋物を作製した。一次架橋物を取り出し、150℃のオープンに2時間置く二次架橋に付し、架橋物を得た。

架橋物につき、引張強度、圧縮永久歪み、耐油性、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性を試験した結果を表3に示す。

【0052】

(実施例2～5、比較例1～4)

実施例1において、表3に記載の成分及び重量部数の配合を用いた他は実施例1と同様に行って架橋物を得た。

ただし、比較例4においては、ステアリン酸2部を1部に変えた他、架橋剤としてヘキサメチレンジアミンカルバメート4部に代えて硫黄0.5部を用い、架橋促進剤としてジ-*o*-トリルグアニジン4部に代えてテトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド(ノクセラーTOT-N、大内新興化学工業社製)2部、2-メルカプトベンゾチアゾール(ノクセラーM、大内新興化学工業社製)0.2部及びN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(ノクセラーCZ、大内新興化学工業社製)1部を用い、かつ、酸化亜鉛(亜鉛華1号、架橋助剤)5部を、オープンロールでの混練の前に添加した。

各架橋物につき実施例1と同様の評価、試験を行った結果を表3に記す。

【0053】

【表 3】

表 3

		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
試 験 条 件	(A)の種類	a	a	a	b	a	c	d	a	e *1
	(A)の配合量 (部)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	カルボキシル基含有単量体 *2	MBF	MBF	MBF	MBF	MBF	MBF	MBF	MBF	—
	カルボキシル基含有量 (当量)	0.015	0.015	0.015	0.006	0.015	0.001	0.11	0.015	0
	(B)の種類	p	q	t	r	p	s	p	p	u
	(B)の配合量 (部)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	カルボキシル基含有単量体 *2	MBF	MBF	MCF	MBF	MBF	MBF	MBF	MBF	ENB
	カルボキシル基含有量 (当量)	0.01	0.005	0.01	0.002	0.01	0.0003	0.01	0.01	*3
	(B)/(A) カルボキシル基等量比	0.7	0.3	0.7	0.3	0.7	0.3	0.1	0.7	—
	(A)、(B) カルボキシル基合計含有量 [N] (当量)	0.013	0.011	0.013	0.004	0.013	0.0007	0.07	0.013	—
試 験 結 果	架橋剤 (C)	HMDAC	同左	同左	同左	ADH	HMDAC	同左	同左	硫黄
	化合物	1.04	1.06	1.04	0.35	1	0.06	5.6	0.025	0.5
	配合量	1	1.2	1	1	1	1	1	0.26	—
	架橋官能基の上記 [N] に対する当量倍数	4	4	4	2	4	4	2	2	—
	架橋促進剤 ジ-トリルグアニジン	18.4	16.2	17.3	14.2	17.6	8.8	6.5	9.6	14
	引張強度 (MPa)	15	22	18	36	18	85	15	88	24
	圧縮永久歪み (%)	1	8	3	15	2	53	1	40	-2
	耐油性 (%)	48hr、無	48hr、無	48hr、無	48hr、無	48hr、無	48hr、無	24hr、有	48hr、無	24hr、有
	動的耐オゾン性 (時間、及び、クラックの有無)	無	無	無	無	無	無	有	無	有
	耐屈曲疲労性 (クラックの有無)	無	無	無	無	無	無	有	無	有

【0054】

注

*1: ニトリル共重合ゴムは、Nipol-1041 (日本ゼオン社製) で、アクリロニトリル単位 40.5%、ブタジエン単位 59.5%、ムーニー粘度 [ML₁₊₄ (100)] 82.5。

*2: 「MBF」はフマル酸モノ n-ブチル、「MCF」はフマル酸モノシクロヘキシル、「ENB」はエチリデンノルボルネンを表わす。

*3: カルボキシル基を有さず、二重結合含有エチリデンノルボルネン単位を 3% 含有する。

*4: 「HMDAC」はヘキサメチレンジアミンカルバメートを、「ADH」はアジピン酸ジヒドРАЗドを表わす。

【0055】

表 1 が示すように、本発明の架橋性ゴム組成物を架橋することにより、引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加え、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性に優れた架橋物が得られた (実施例 1~5)。

一方、カルボキシル基含有量が少なすぎるニトリル共重合ゴムやアクリル系共重合体を用いて架橋すると、引張強度、圧縮永久歪みなどの機械的強度と耐油性の劣る架橋物になり (比較例 1)、カルボキシル基含有量が多すぎるニトリル共重合ゴムを用いると、引張強度が大きく低下し、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性の劣る架橋物が得られた (比較例 2)。

架橋剤の配合量が少なすぎても、架橋物は引張強度、圧縮永久歪みなどの機械的強度と耐油性の劣るものとなった (比較例 3)。

また、ニトリル共重合ゴム及びアクリル系共重合体を、カルボキシル基間の代わりに不飽和結合間を硫黄で架橋した架橋物は、引張強度、圧縮永久歪みなどの機械的強度と耐油性では本発明の組成物の架橋物と同等の効果を示すものの、動的耐オゾン性及び耐屈曲疲労性の劣るものとなった (比較例 4)。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 引張強度及び低圧縮永久歪みなどの機械的特性や耐油性に加え、動的耐オゾン性などの高度な耐候性、及び、耐屈曲疲労性などの高度な機械的特性に優れる架橋物を与える架橋性ゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 カルボキシシル基含有量が $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量/100g であるニトリル共重合ゴム (A) と、カルボキシシル基含有量が $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量/100g であるアクリル系重合体 (B) との、重量比 40:60~90:10 の混合物に、前記ニトリル共重合ゴム (A) 及び前記アクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシシル基に架橋し得る架橋剤 (C) を配合して成り、前記架橋剤 (C) の配合量が、該架橋剤中の、カルボキシシル基と反応し得る官能基の当量換算で、前記ニトリル共重合ゴム (A) 及び前記アクリル系重合体 (B) の双方のカルボキシシル基の合計含有量に対して 0.3~3 倍当量である架橋性ゴム組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 9 1 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名 日本ゼオン株式会社